

HYDROPHILIC TACKY COMPOSITION

Publication number: JP63112673 (A)

Publication date: 1988-05-17

Inventor(s): KISHI TAKASHI

Applicant(s): SEKISUI CHEMICAL CO LTD

Classification:


- International: A61K9/70; A61L15/58; C09J7/00; C09J7/02; C09J103/02; C09J103/08; C09J133/02; A61K9/70; A61L15/16; C09J7/00; C09J7/02; C09J103/00; C09J133/02; (IPC1-7): A61K9/70; A61L15/06; C09J3/06

- European:

Application number: JP19860257863 19861029

Priority number(s): JP19860257863 19861029

Also published as:

 JP2549637 (B2)

Abstract of JP 63112673 (A)

PURPOSE: To obtain the title composition which has a good balance between the solubility in water and the resistance to moisture and water, and a good balance between the tack and the cohesive power, and is nontoxic and nonirritating, by mixing a carboxymethylated starch (salt), a specified acrylic polymer, and a water-retentive softening agent. **CONSTITUTION:** 30-600pts.wt. at least one water-retentive softening agent selected from (di)glycerin, triglycerin, sorbitol, and maltitol is incorporated into 100pts.wt. mixture comprising 90-40wt% carboxymethylated starch (salt) having a degree of polymerization of 1,000 or higher and 10-60wt% of at least one acrylic polymer selected from a polyacrylic acid homopolymer (salt) and a copolymer (salt) composed mainly of acrylic acid.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 昭63-112673

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)5月17日

C 09 J 3/06

J A F

6681-4 J

A 61 K 9/70

V-6742-4C

H-6742-4C

A 61 L 15/06

6779-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 親水性粘着剤組成物

⑮ 特 願 昭61-257863

⑯ 出 願 昭61(1986)10月29日

⑰ 発 明 者 岸 高 司 兵庫県伊丹市昆陽宮田2番地の7

⑱ 出 願 人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明 細 書

1. 発明の名称

親水性粘着剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. カルボキシメチル化デンプン粉および/またはカルボキシメチル化デンプン粉の塩; ポリアクリル酸単独重合体, 該単独重合体の塩, アクリル酸を主成分とする共重合体および該共重合体の塩のうちの少なくとも一種のアクリル系重合体; および保水性軟化剤を含有する親水性粘着剤組成物。

2. 前記アクリル系重合体が、加熱により架橋反応し得る特許請求の範囲第1項に記載の親水性粘着剤組成物。

3. 前記カルボキシメチル化デンプン粉および/またはカルボキシメチル化デンプン粉の塩と前記アクリル系重合体との重量比が90:10から40:60の範囲であり、かつ、両者の合計量を100重量部としたときに、前記保水性軟化剤が30~600重量部の割合で含有される特許請求の範囲第1項に記載の親水性粘着剤組成物。

4. 前記保水性軟化剤が、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ソルビトールおよびマルチトールのうちの少なくとも一種である特許請求の範囲第1項に記載の親水性粘着剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、例えば口腔粘膜に用いられる粘着剤、特に、粘着性と凝集力とのバランスや耐湿性・耐水性と水溶解性とのバランスの良好な親水性粘着剤組成物に関する。

(従来の技術)

親水性を有する粘着剤組成物は、粘着テープ、粘着シートや各種表示用ラベル、ステッカーなど文具用、表示用、工業用の製品として広く利用されている。これら製品は、濡った表面にも貼付し得るうえに水により容易に剝離できる。他方、口腔内粘膜の傷部や疾患(口内炎、口唇炎、舌炎、智歯周囲炎、歯槽膿漏、歯肉炎など)部分に貼付してその箇所を保護し治療するための製剤; および口腔内粘膜を通して薬物を吸収させ全身の治療

効果を得るための製剤にも親水性粘着剤組成物が用いられる。

親水性粘着剤組成物には、例えば、(メタ)アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体および2-アミノメチルプロパノールからなる組成物(特開昭53-18061号公報に開示)やアルキルビニルエーテル-無水マレイン酸共重合体と多価アルコールとを水中で加熱溶解した組成物(特開昭58-27766号公報に開示)がある。口腔内粘膜に用いられる親水性粘着剤組成物として、例えば、特開昭59-196814号公報には、ニフェジピンを薬物として含有する粘着剤層が支持体上に形成されたシート状ニフェジピン製剤が開示されている。この薬剤に用いられる粘着剤は、ゼラチンまたは寒天；グルテン；カルボキシビニルポリマー；多価アルコール；および酢酸ビニル樹脂またはゴム類を含む。

特開昭58-109059号公報には、口腔内粘膜損傷部被覆剤が開示されており、この被覆剤は、ヒドロキシアルキルセルロースエーテルとアクリル酸

(共)重合体もしくはその塩とからなる。特開昭59-232553号公報には、ポリエステルなどのプラスチックフィルム表面に粘着剤層が形成された粘膜用包帯が開示されている。この粘着剤としては、アクリル酸(共)重合体もしくはその水溶性塩；カルボキシメチルセルロースナトリウム、アルギン酸ナトリウムおよびヒドロキシエチルセルロースのうちの少なくとも一種；そしてグリセリンおよび/またはプロピレングリコールを主成分とする。特開昭60-215622号公報には薬物を含む口腔粘膜用徐放性製剤が開示されている。その基剤(粘着剤)としてはポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール、アルギン酸またはその塩、および無水マレイン酸とメチルビニルエーテルとの交互共重合体である群から選択される少なくとも一種のポリマーと、アクリル酸(共)重合体またはその塩との混合物が開示されている。

しかし、これらの組成物は、粘着性と凝集力とのバランスが悪い。例えば、粘着性に優れた組成

物は凝集力に欠けるため、剥離の際に粘着剤組成物が貼付面に残留しやすい(糊残り現象)。充分な凝集力を有する組成物は粘着性が低く、貼付し難い。しかも、この組成物は、耐湿性、耐水性と水溶解性とのバランスも悪い。例えば、特開昭58-109059号公報に開示の組成物や特開昭60-215622号公報に開示の組成物は、いずれも水に溶解しやすいか水により崩壊しやすいため、口腔内に長時間(例えば1時間以上)保持することが困難である。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上記従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、粘着性と凝集力とのバランスが良好な親水性粘着剤組成物を提供することにある。本発明の他の目的は、耐湿性・耐水性と水溶解性とのバランスが良好な親水性粘着剤組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、水により溶解もしくは流動しにくい親水性粘着剤組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、調製が容易であかつ組

成の誤差によっても特性が著しく低下することのない親水性粘着剤組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、人体に毒性や刺激性を有しない親水性粘着剤組成物を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、安価にして得られる親水性粘着剤組成物を提供することにある。(問題点を解決するための手段)

本発明は、カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩に保水性軟化剤を配合することにより、一定の粘着性を有する粘着剤組成物が得られる。この組成物に、さらにアクリル系重合体を加えると、粘着性と凝集力および耐湿性・耐水性と水溶解性のバランスに優れた親水性粘着剤組成物が調製される。との発明者の知見にもとづいて完成された。

本発明の親水性粘着剤組成物は、カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩；ポリアクリル酸単独重合体、該単独重合体の塩、アクリル酸を主体とする共重合体および該共重合体の塩のうちの少なくとも一種のア

クリル系重合体；および保水性軟化剤を含有し、そのことにより上記目的が達成される。

上記カルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩と上記アクリル系重合体との重量比は、90：10から40：60の範囲とされ、かつ、両者の合計量を100重量部としたときに、上記保水性軟化剤は30～600重量部の割合で含有される。軟化剤の種類がグリセリンまたはグリセリン誘導体であるときには、上記軟化剤の使用量は30～300重量部であり、ソルビトールまたはソルビトール誘導体の場合は80～400重量部、そして、マルチトールの場合は200～600重量部が適当である。これらの混合物の場合には、その混合割合によって適宜配合量が決められる。

上記カルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩の量が上記範囲よりも過大であると、得られた親水性粘着剤組成物の耐湿性・耐水性が低下する。それゆえ、吸湿（水）により容易に軟化し流動性を有するようになる。粘着性と凝集力とのバランスも悪く、粘着性

を高くすれば凝集力が低下して、貼付の際に凝集破壊（糊残り）現象が生じる。逆にアクリル系重合体が過剰でありカルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩が過少であると、粘着性が低く使用に供し得ない。

保水性軟化剤の量は、これらカルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩とアクリル系重合体との合計量を基準として決定される。この軟化剤の量が過少であると、上述のように粘着性そのものが発現されず、過剰であると、粘着性は向上するが過度に軟化し流動性を有するようになる。軟化剤量が下限値に近い場合には、初期粘着性がやや低いため、使用時に少量の水を付与することが推奨される。

本発明の親水性粘着剤組成物に用いられるカルボキシメチル化デン粉は、デン粉の酸エーテル誘導体である。このカルボキシメチル化デン粉の塩の市販品には、例えば、キプロガムF-500（カルボキシメチル化デン粉のナトリウム塩、日融化学社製）、プリモジュール（カルボキシメチル化デン粉

のナトリウム塩、アベベ社製）がある。

アクリル系重合体の重合度は約1000以上、好ましくは5000以上に設定される。重合度が1000を下まわると、得られた親水性粘着剤組成物の粘着性、耐水性が低下する。アクリル系重合体として、重合体の塩を用いる場合、例えば、ナトリウム塩が挙げられる。アクリル系重合体のナトリウム塩は、粘着剤組成物を皮膚用絆創膏や口腔粘着剤として用いる際、アクリル系重合体の酸性を中和した構造であるため、皮膚刺激性が低減される。これらのアクリル系重合体は、加熱により架橋反応し得るように、重合体の主鎖や側鎖に官能基が組み込まれることができる。重合体に官能基を導入するには、（メタ）アクリル酸グリンジルのような官能基（グリンジル基など）を有するアクリル系モノマーやアリルシロ糖のような多価アルコールのアルケニルエーテル類が共重合成分として重合に供される。また、粘着剤組成物を調整する際に、多価金属などのアクリル系重合体用の架橋剤を添加してもよい。このようなアクリル系重合体

は、得られた粘着剤組成物の耐水性を向上させる。特に、加熱によりアクリル系重合体を架橋させれば、耐水性がさらに高くなる。アクリル系重合体の市販品としては、アクリル酸単重合体では、ジュリマーAC-10H（20％水溶液、日本純薬社製）、ジュリマーAC-10SH（10％水溶液、日本純薬社製）、アロンA-10K（粉体、東亜合成化学社製）；ポリアクリル酸ナトリウムでは、アロンビスM（粉体、日本純薬社製）、アロンビスGL（粉体、日本純薬社製）、アロンA-7100（粉体、東亜合成化学社製）；アクリル酸とアリルシロ糖（5重量％以下）との共重合体では、カーボボール934（粉体、BFグッドリッチケミカル社製）、カーボボール940（粉体、BFグッドリッチケミカル社製）、カーボボール941（粉体、BFグッドリッチケミカル社製）、ジュンロンPW-111（粉体、日本純薬社製）、ジュンロンPW-110（粉体、日本純薬社製）、ジュンロンPW-150（粉体、日本純薬社製）；アクリル酸ナトリウムとアリルシロ糖との共重合体では、レोजック252L（粉体、日本純薬社製）、レोजック

250H (粉体, 日本純薬社製), レオジック 835H (粉体, 日本純薬社製); アクリル酸アンモニウムとアクリルシロキサンとの共重合体では, レオジック 306L (粉体, 日本純薬社製), レオジック 305H (粉体, 日本純薬社製) がある。

保水性軟化剤には, 例えば, グリセリン, ジグリセリン, トリグリセリン, ソルビトール, マルチトール (還元麦芽糖) がある。他のグリセリン誘導体, ソルビトール誘導体も使用可能である。この保水性軟化剤は, 得られた粘着剤組成物に染軟性, 粘着性を付与するとともに, 水溶解性の調整に用いられる。この粘着性付与効果は, 液体である軟化剤が直接与える効果と, 空気中から該軟化剤に吸収される水による効果とであると考えられる。この保水性軟化剤とともに, ポリエチレングリコール, ポリアプロピレングリコール, ポリ(エチレン・プロピレン)グリコールおよびそれらを主成分とする界面活性剤が用いられともよい。

本発明の粘着剤組成物には, 上記カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化

デン粉の塩, アクリル系重合体および保水性軟化剤のほか, 必要に応じて添加剤が加えられる。添加剤には, 例えば, 架橋剤, 充填剤, 着色剤, 香料, 防カビ剤, 湿潤剤 (転写塗工時における割離性面の濡れ性を向上させる) がある。これら添加剤は, 得られる粘着剤組成物の特性に影響を与えない範囲内で加えられる。

本発明の親水性粘着剤組成物は, 上記カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩, アクリル系重合体および保水性軟化剤を含む水溶液系で調製される。この場合, この水溶液を塗工したときの乾燥時間を短縮するために, 少量のアルコールが加えられてもよい。アルコール濃度は20%までが適当である。調製方法は特に限定されないもの, カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩の水溶液とアクリル系重合体水溶液とをそれぞれ調製し, 両水溶液と保水性軟化剤(および必要に応じて添加剤)とを, 適当な粘度となるように混合して行われる。

このようにして得られる粘着剤組成物は, 例えば, それ自身で単層の粘着シートや粘着性成形体に; もしくは, 支持体上に粘着剤層が形成された複層の粘着シートやテープに調製される。例えば, 単層の粘着シートは, 剥離紙上に上記粘着剤組成物の溶液を塗布・乾燥して得られる。複層の粘着シートは, 上記形成された剥離紙上の単層粘着シートの粘着剤層上に支持体となるべきプラスチック(例えばポリエステル)フィルムを圧着する方法; プラスチックシートなどの支持体上に粘着剤組成物の溶液を塗布・乾燥させる方法など通常の粘着シートの製造方法により調製される。塗工方法には, 例えば, 転写塗工法がある。支持体は, 人体に無害な材料が用いられる。アクリル系重合体として架橋性の反応基を導入した重合体を用いる場合やアクリル系重合体に架橋剤を添加する場合には, 乾燥時に架橋反応を起こすべく加熱が施される。

(作用)

本発明によれば, このように, 耐湿性・耐水性

と水溶解性とのバランス, および粘着性と凝集力とのバランスの良好な親水性粘着剤組成物が得られる。この粘着剤組成物は, カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩および保水性軟化剤により粘着性・水溶解性に優れた粘着剤組成物とされ, これにさらにアクリル系重合体を加えることにより, 粘着性と凝集力, および水溶解性と耐湿性・耐水性とが調節される。

カルボキシメチル化デン粉および/またはカルボキシメチル化デン粉の塩と保水性軟化剤だけでは, 所望の粘着性は得られるもの, 粘着性を高くすれば凝集力が著しく低下して, 貼付の際に凝集破壊(糊残り)現象が生じる。また, 水溶解性は得られるが, 耐湿性・耐水性に欠けるため, 吸湿(水)によって容易に軟化し流動性を有するようになる。凝集破壊現象を起こさない凝集力に調整すれば, 粘着性に乏しくなる。アクリル系重合体と保水性軟化剤だけでは, 所望の粘着性は得られない。カルボキシメチル化デン粉および/また

はカルボキシメチル化デン粉の塩とアクリル系重合体だけでは粘着性を有しない。

カルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩、アクリル系重合体および保水性軟化剤を適当な割合で配合することにより、3成分の相乗効果により、粘着性と凝集力、耐湿性・耐水性と水溶解性のバランスが保たれる。この機構の詳細は不明であるが、おそらくカルボキシメチル化デン粉および／またはカルボキシメチル化デン粉の塩と保水性軟化剤とにより得られた優れた粘着性・水溶解性を阻害することなく、アクリル系重合体の添加により凝集力と耐湿性・耐水性を改善し得るためと考えられる。3成分の配合割合は、用途に応じて変えられる。粘着性を要する粘着ラベル、粘着シート、ステッカーなどの用途には保水性軟化剤が多く加えられる。アクリル系重合体を多く添加すれば、耐湿性・耐水性および凝集力が高くなる。さらに加熱架橋反応性のアクリル系重合体を用いれば、耐水性が著しく向上する。

価金属塩架橋剤) 0.2重量部を加えた。この溶液を、転写塗工法により、乾燥後の厚さが40 μ mとなるように剥離性台紙上に塗工した後、これを基材のサイジングされていない面に転写した。剥離性台紙は剥離せず、保護紙としてそのままシートに付着させた。得られた粘着シートを切断し、幅30cmの粘着シート原反を得た。

(3) 粘着シートの評価

(2)で得られた粘着シートの物性を次のように評価した。これらの結果を下表に示す。

(a) 引き剥がし法粘着力試験

粘着シート原反を15 μ m幅に切断し、テープ状の試料とした。このテープ状の試料をサンダーペーパー(＃280)で研摩したステンレス鋼板(厚さ約0.2cm)面に約7cmの長さにより貼り付け、2kgのゴム張りローラーを用い、1往復して圧着した。圧着後、21℃で30分以上放置した後、その一端を180°折り返して300 μ m/分の定速強制剥離を行い、このときの粘着力を測定した(JIS-2-1522)。その結果、

(実施例)

以下に本発明の実施例について述べる。

実施例1

カルボキシメチル化デン粉ナトリウム(キプロガムF-500, 日産化学社製)の12%水溶液、およびポリアクリル酸(アロン10H, 東亜合成化学社製)の10%水溶液を混合した。これらとグリセリンとを下記の割合で混合し、親水性粘着剤組成物の約22%水溶液を得た。

カルボキシメチル化デン粉ナトリウム

60重量部

ポリアクリル酸

40重量部

グリセリン

120重量部

この粘着剤組成物は、粘着テープ、粘着シートや表示用ラベル、接合用水腐蝕性両面テープなどに用いられる。

(2) 粘着シートの作製

基材として、表面がサイジングされた坪量60g/m²の上質紙を用いた。(1)で得られた粘着剤組成物溶液の溶液 100重量部に対し、乳酸カルシウム(多

粘着力は 590g/15 μ m (20℃)であった。

(b) ボールタック試験

粘着シート原反を25 μ m幅に切断し、テープ状の試料とした。室温でこのテープ状試料の粘着面を外側にして30°の傾斜面に固定した。粘着面の斜面上部から下方に向かってほぼ中程の部分を、厚さ約20 μ mの非粘着性フィルムで覆った。その境界線から斜面上へ100 μ mの箇所から、清浄に拭かれたボールペアリング球を自然転走させた。粘着面と非粘着面の境界線から100 μ m以内で自然停止する球のうちの最大球の直径(1/32インチ単位とし、その分子の数をもって示す；例えば17/32インチであれば17)をボールタック値とした(JIS-2-0237)。その結果、ボールタック値は26(20°)であった。

(c) 耐湿性

粘着シート原反を15 μ m幅に切断し、テープ状の試料とした。このテープ状の試料の一方の末端から25 μ m長さの部分でベークライト板

(試験板)に貼付した。試料が下方にくるようには試験板を垂直にし、30℃、80% R.H. の条件下で試料の自由末端に100gの荷重をかけた。荷重をかけた時点から、試料が吸湿軟化によって試験板から落下するまでの時間を測定した。その結果、落下時間は560分であった。

(4)水溶解性

粘着シート原反から、25mm×25mmの角状試料片を切断した。この試料片を500ccまたはそれ以上のビーカーの内壁面に貼付した。このビーカーに、試料片が完全に水中に隠れる量の水を入れた。中央部にスクリー式回転攪拌棒を配置し、ゆるやかな攪拌(水が乱流とならない程度)を行なった。試料片の粘着剤が水に溶解して、基材が剥離するまでの時間を、水溶解性の評価とした。その結果、剥離時間は20分であった。

実施例2

カルボキシメチル化デンプンナトリウム(キプロ

ガムF-500、日産化学社製)の12%水溶液、加熱架橋反応型ポリアクリル酸(ジェンロンPH-110、日本純薬社製)の8%水溶液、およびソルビトールの80%水溶液を調製した。これらを下記の割合で混合し、親水性粘着剤組成物の約24%水溶液を得た。

カルボキシメチル化デンプンナトリウム

80重量部

加熱架橋反応型ポリアクリル酸

20重量部

ソルビトール

160重量部

この粘着剤組成物は、医療用の粘着ドレープ(基材として柔軟なポリウレタンフィルム、和紙、不織布などを用いる)、絆創膏などに用いられる。

(2)粘着シートの作製

基材として、厚さ40μmのポリエーテル系ポリウレタンフィルムを用いた。このフィルムには、キャストリング製膜時に使用された工程紙(70g/m²クラフト紙と20g/m²OPPとの積層体)が一面に付着していた。この基材に、ブチルゴム-酢酸ビニル-無水マレイン酸グラフト共重合体からなる下

塗布剤により、アンカー処理を施した。下塗り剤は、ブチルゴム90重量部を含む溶液にて、酢酸ビニル5重量部と無水マレイン酸5重量部とをグラフト共重合させて得られた。アンカー処理は、この共重合体の溶液を基材上に5g/m²(乾燥後の塗工量)の量でグラビア塗工して行なった。

(1)で得られた粘着剤組成物溶液を、転写塗工法により、乾燥後の厚さが25μmとなるように剥離性台紙上に塗工した後、これを基材のアンカー処理面に転写した。剥離性台紙は剥離せず、保護紙としてそのままシートに付着させた。得られた粘着シートを切断し、幅30cmの粘着シート原反を得た。

(3)粘着シートの評価

(2)で得られた粘着シートを4cm×7cmに切断し、6人のパネラーの上腕内側面皮膚に、後述の比較例3、4の粘着シートとともに、左右各1枚ずつ貼付した。同種の粘着シートはパネラーを異にして、各粘着シートを4枚ずつ貼付した。貼付は、粘着シートの剥離紙を剥がして所定部位に仮貼付

した後、工程紙を除いて手で押圧することにより行なった。夏季にて昼間8時間にわたって貼付し、最初の貼付性、貼付中の剥がれ、粘着剤の浸出、刺激性、剥離後の皮膚刺激性を評価した。

(a)最初の貼付性

粘着シートは、軽い接触、押圧だけで皮膚に貼付された。

(b)貼付中の剥がれ

貼付後8時間において、全体はもちろん部分的な剥がれは全く認められなかった。

(c)粘着剤の浸出

貼付後8時間後に、粘着シートの周辺に約2mm幅の粘着剤の浸出が観察された。

(d)刺激性

皮膚から滑らかに剥がれ、苦痛を伴わなかった。剥離後の皮膚面には粘着残りは認められなかった。

(e)皮膚刺激性

剥離後の皮膚面は微かに赤味を呈していたものの、30分以内に赤味は消失した。

実施例 3

カルボキシメチル化デンプンナトリウム（ブリモジュール、アベベ社製）の14%水溶液、加熱架橋反応型ポリアクリル酸ナトリウム（レオジック835W、日本純薬社製）の4%水溶液、マルチトールの75%水溶液を調整した。これらとグリセリンを下記の割合で混合し、親水性粘着剤組成物の約23%水溶液を得た。

カルボキシメチル化デンプンナトリウム	50重量部
加熱架橋反応型ポリアクリル酸ナトリウム	50重量部
グリセリン	50重量部
マルチトール	300重量部

この粘着剤組成物は、耐水性に優れるため、口腔内粘着用絆創膏や口腔内に適応する経粘膜製剤などに用いられる。

(2) 口腔内粘膜用の絆創膏原反の作製

エチルセルロース（エトセルSTD、粘度50、日新化成社製）を、キャスト法により厚さ30 μ m

のフィルムに作製した。このフィルム（キャスト用台紙が付着している）に、(1)で得られた粘着剤組成物溶液を、通常塗工法により、乾燥後の厚さが200 μ mとなるように塗工した。次いで、粘着面上に別のシリコン剥離紙を設けて、絆創膏原反を作製した。

(3) 絆創膏原反の評価

(2)で得られた原反を10mm \times 10mmに切断し、外層のシリコン剥離紙を剥がして、5人のパネラーの上顎内面の粘膜に約1分間押圧して貼付した。貼付後、剥離までの時間を測定し、そして剥離時の状況を観察した。その結果、剥離までの時間は、60～120分が4例、120～240分が5例、そして240～300分が1例であった。剥離時には、粘着剤層の貼付面側が軟化し流動して剥がれた。

比較例 1

ポリアクリル酸を用いず、カルボキシメチル化デンプンナトリウムとグリセリンとを下記の割合で混合したこと以外は、実施例1と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

カルボキシメチル化デンプンナトリウム	100重量部
グリセリン	100重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、粘着シートを作製した。

この粘着シートの物性を、実施例1と同様の方法により評価したところ、粘着力は400g/15mm（20℃）、ボールタック値は24（20℃）、耐湿性（落下時間）は100分、そして水溶解性（剥離時間）は6分であった。水溶解性では溶解時間が短すぎると考えられる。これらの結果を下表に示す。

比較例 2

カルボキシメチル化デンプン粉を用いず、ポリアクリル酸とグリセリンとを下記の割合で混合したこと以外は、実施例1と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

ポリアクリル酸	100重量部
グリセリン	200重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例1と同様の方法により、粘着シートを作製した。

この粘着シートの物性を、実施例1と同様の方法により評価したところ、粘着力は170g/15mm（20℃）、ボールタック値は4以下（20℃）、耐湿性（落下時間）は2040分、そして水溶解性（剥離時間）は98分であった。水溶解性では溶解時間が長すぎると考えられる。

比較例 3

加熱架橋反応型ポリアクリル酸を用いず、カルボキシメチル化デンプン粉ナトリウムとソルビトールとを下記の割合で混合したこと以外は、実施例2と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

カルボキシメチル化デンプン粉ナトリウム	100重量部
ソルビトール	140重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例2と同様の方法により、粘着シートを作製した。

この粘着シートを、実施例2と同様の方法により評価した。

(a) 最初の貼付性

粘着シートは、軽い接触、押圧だけで皮膚

に貼付された。

(b) 貼付中の剥がれ

全体の剥がれはなかったものの、4例とも端部および角部には、1/3 ~ 1/4 程度に浮き上がりが生じていた。

(c) 粘着剤の浸出

貼付後8時間後に、粘着シートの周辺に約3mm幅の粘着剤の浸出が観察された。

(d) 剥離性

皮膚から剥がす際に糸引きしながら剥がれ、凝集破壊が生じたため、痛みを伴った。剥離後の皮膚面には粘着剤が層状に残留(糊切れ)していた。

(e) 皮膚刺激性

剥離後の皮膚面には実施例2より強度の発赤が認められたものの、30分~2時間の間に消失した。

比較例4

カルボキシメチル化デンプンを用いず、加熱架橋反応型ポリアクリル酸とソルビトールとを下記の

きた。

(a) 皮膚刺激性

剥離後の皮膚面には発赤などは認められなかった。

比較例5

加熱架橋反応型ポリアクリル酸ナトリウムを用いず、カルボキシメチル化デンプンナトリウム、グリセリンおよびマルチトールを下記の割合で混合したこと以外は、実施例3と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

カルボキシメチル化デンプンナトリウム

100重量部

グリセリン

40重量部

マルチトール

240重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例3と同様の方法により、絆創膏原反を作製した。

この絆創膏原反を実施例3と同様の方法により評価したところ、剥離までの時間は、60分以下が1例、60~120分が2例、120~240分が1例であった。剥離時には、粘着剤層の全体が軟化・流

割合で混合したこと以外は、実施例2と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

加熱架橋反応型ポリアクリル酸 100重量部
ソルビトール 250重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例2と同様の方法により、粘着シートを作製した。

この粘着シートを、実施例2と同様の方法により評価した。

(a) 最初の貼付性

貼付性が悪く、手で数回強く押圧してはじめて、初期粘着が達成された。

(b) 貼付中の剥がれ

4例中2例は全体が剥がれた。1例は全面積の1/2以上、そして他の1例は全面積の約1/3に浮き上がりや剥がれが認められた。

(c) 粘着剤の浸出

貼付後8時間後に、粘着シートの周辺には粘着剤の浸出は全く観察されなかった。

(d) 剥離性

貼付されていた部分は、非常に軽く剥離で

動し、溶解し去っていた。

比較例6

カルボキシメチル化デンプンナトリウムを用いず、加熱架橋反応型ポリアクリル酸ナトリウム、グリセリンおよびマルチトールを下記の割合で混合したこと以外は、実施例3と同様にして親水性粘着剤組成物を得た。

加熱架橋反応型ポリアクリル酸ナトリウム

100重量部

グリセリン

60重量部

マルチトール

350重量部

得られた粘着剤組成物を用いて、実施例3と同様の方法により、絆創膏原反を作製した。

この絆創膏原反を実施例3と同様の方法により評価したところ、剥離までの時間は、60分以下が2例、60~120分が6例、そして120~240分が2例であった。剥離時には著しい軟化、流動状態とはならず、粘着力不足によって剥離した。

実施例および比較例から明らかなように、本発明の親水性粘着剤組成物は、粘着性と凝集力との

バランス、および耐湿性・耐水性と水溶解性とのバランスが良好である。この粘着剤組成物を用いて作製した粘着テープは、引き剥がし粘着力やボールタック値が高く、粘着性に優れている。耐湿性、水溶解性の試験でも、バランスのとれた良好な値を示す。この粘着テープは、剥離後の貼付面に糊残りが起こらず、皮膚刺激性も有しない。加熱架橋反応型のアクリル系重合体を含有する本発明の粘着剤組成物は、さらに耐水性に優れており、口腔粘膜の貼付に適している。アクリル系重合体を含有しない粘着剤組成物は、耐湿性に欠ける。剥離後に凝集破壊現象が起こり、糊残りが生じる。カルボキシメチル化デンプンナトリウムを含有しない粘着剤組成物は、耐湿性は得られるものの、水溶解性が低い。粘着性に欠けており、貼付が困難である。

(以下余白)

表

	粘着力 (g/15mm, 20℃)	ボールタック値 (20℃)	耐湿性 (分)	水溶解性 (分)
実施例 1	590	26	560	20
比較例 1	400	24	100	6
比較例 2	170	4 以下	2040	98

(発明の効果)

本発明の親水性粘着剤組成物は、このように、粘着性と凝集力とのバランスや耐湿性・耐水性と水溶解性とのバランスが良好である。水によっても溶解もしくは流動しにくい。それゆえ、この組成物を用いて、粘着テープや粘着シート、医療用絆創膏を作製し、これを皮膚に貼付しても、粘着性に優れるため、貼付後長期間にわたり剥脱しない。貼付面に発赤が生じるなどの皮膚刺激性も有しない。一定の凝集力を有するため、剥離の際に、粘着剤組成物が貼付面に残留する（糊残り現象）こともない。濡れた表面や高湿度の環境下でも容易に粘着する。しかも、必要に応じて、水に接触させて剥離させることができる。組成物の調整は容易であり、組成の誤差によっても特性が著しく低下することはない。人体に毒性や刺激性を有しないように、安価にて得られる。

このようなことから、本発明の親水性粘着剤組成物は、粘着テープ、粘着シートや各種表示用ラベル、ステッカーなど文具用、表示用、工業用の

製品、口腔内粘膜用の粘着製剤や絆創膏などに好適の用いられる。

以 上

出願人 積水化学工業株式会社
代表者 廣 田 慧